

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010363420 **Image available**

WPI Acc No: 1995-264733/199535

XRAM Acc No: C95-120598

XRPX Acc No: N95-203691

Mfr. of ink-jet recording head - has ink flow path which is formed in soluble resin overcoated with specified cured epoxy resin

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: MIYAGAWA M; OHKUMA N; TOSHIMA H

Number of Countries: 018 Number of Patents: 008

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| EP 665107 | A2 | 19950802 | EP 95101223 | A | 19950130 | 199535 B |
| JP 7214783 | A | 19950815 | JP 9410079 | A | 19940131 | 199541 |
| EP 665107 | A3 | 19960508 | EP 95101223 | A | 19950130 | 199628 |
| EP 665107 | B1 | 19980916 | EP 95101223 | A | 19950130 | 199841 |
| DE 69504714 | E | 19981022 | DE 604714 | A | 19950130 | 199848 |
| | | | EP 95101223 | A | 19950130 | |
| ES 2121238 | T3 | 19981116 | EP 95101223 | A | 19950130 | 199901 |
| JP 3143308 | B2 | 20010307 | JP 9410079 | A | 19940131 | 200116 |
| US 6455112 | B1 | 20020924 | US 95377937 | A | 19950125 | 200266 |
| | | | US 2000571594 | A | 20000515 | |

Priority Applications (No Type Date): JP 9410079 A 19940131

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; EP 432795; EP 491560; EP 500068; JP 1009216; JP 2140219; JP 3184868; JP 63221121

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 665107 A2 E 23 B41J-002/16

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

JP 7214783 A 12 B41J-002/16

EP 665107 A3 B41J-002/16

EP 665107 B1 E B41J-002/16

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

DE 69504714 E B41J-002/16 Based on patent EP 665107

ES 2121238 T3 B41J-002/16 Based on patent EP 665107

JP 3143308 B2 12 B41J-002/16 Previous Publ. patent JP 7214783

US 6455112 B1 G11B-005/127 Cont of application US 95377937

Abstract (Basic): EP 665107 A

Mfr. of an ink-jet recording head comprises: (a) on a substrate which bears ink ejection pressure generating elements, coating a soluble resin (1) in an area which corresponds to the desired ink flow path; (b) coating over (1) (and uncoated areas of the substrate) with a resin (2) which forms the ink flow path walls; and (c) dissolving the resin (1) to leave an ink flow path. The novelty is that (2) is a cured cationically polymerised epoxy resin which has a structural unit of formula (I) or (II) and which is soluble in a solvent which produces no deformation in the coating of (1).

Also claimed is an ink jet recording head (mfd. by the method) comprising: (i) a substrate; (ii) ink ejection pressure generating elements at equal distances on one of the surfaces of (i); (iii) integrally fixed on one surface of (i) a grooved plate having a groove which constitutes the ink flow path on the pressure generating elements, and openings which become ink ejection outlets, provided the grooved plate is made of the specified cured epoxy resin.

ADVANTAGE - Step (b) is simple and does not damage the coating of (1). (2) has a high cross-linking density and hence high mechanical strength. (2) provides excellent durability, ink resistance and

BEST AVAILABLE COPY

adhesion to the substrate. This results in reliable performance.

Dwg.0/10

Title Terms: MANUFACTURE; INK; JET; RECORD; HEAD; INK; FLOW; PATH; FORMING;
SOLUBLE; RESIN; OVERCOAT; SPECIFIED; CURE; EPOXY; RESIN

Derwent Class: A21; A32; A97; P75; P83; T04; U14

International Patent Class (Main): B41J-002/16; G11B-005/127

International Patent Class (Additional): C08G-059/32; C08G-059/68;

C08J-003/28; C09D-163/00; G03C-001/725

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3143308号
(P3143308)

(45)発行日 平成13年3月7日(2001.3.7)

(24)登録日 平成12年12月22日(2000.12.22)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

B 4 1 J 2/16

B 4 1 J 3/04

1 0 3 H

C 0 8 G 59/32

C 0 8 G 59/32

59/68

59/68

請求項の数6(全12頁)

(21)出願番号 特願平6-10079

(22)出願日 平成6年1月31日(1994.1.31)

(65)公開番号 特開平7-214783

(43)公開日 平成7年8月15日(1995.8.15)

審査請求日 平成10年6月19日(1998.6.19)

(73)特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 大熊 典夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

(72)発明者 宮川 昌士

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

(72)発明者 戸島 博彰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

(74)代理人 100077481

弁理士 谷 義一 (外1名)

審査官 尾崎 俊彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録ヘッドの製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 インク吐出圧力発生素子が形成された基体上に、

(i) 溶解可能な樹脂にてインク流路パターンを形成する工程と、

(ii) 下記(1)もしくは(11)に示す構造単位を有するエポキシ樹脂を非極性性溶媒に溶解し、これを前記溶解可能な樹脂層上に溶剤コートしてカチオン重*

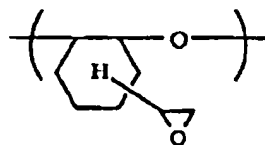
2

* 合させることによって、前記溶解可能な樹脂層上にインク流路壁となる被覆樹脂層を形成する工程と、

(iii) 前記溶解可能な樹脂層を溶出し、インク流路を形成する工程と、

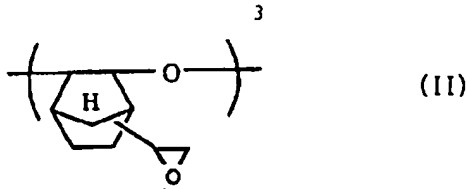
を有することを特徴とするインクジェット記録ヘッドの製造方法。

【化1】



(1)

【化2】



【請求項2】 前記カチオン重合の開始剤が芳香族ヨウドニウム塩であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録ヘッドの製造方法。

【請求項3】 前記被覆樹脂がカチオン重合開始剤の還元剤を含有することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録ヘッドの製造方法。

【請求項4】 前記還元剤が銅トリフラートであることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録ヘッドの製造方法。

【請求項5】 前記エポキシ樹脂のエポキシ当量が2000以下であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録ヘッドの製造方法。

【請求項6】 前記溶解可能な樹脂がボジ型レジストあるいは溶解変化型ネガ型レジストであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット記録方式に用いる記録液小滴を発生するためのインクジェット記録ヘッドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式（液体噴射記録方式）に適用されるインクジェット記録ヘッドは、一般に微細な記録液吐出口（以下、オリフィスと称す）、液流路および該液流路の一部に設けられる液体吐出エネルギー発生部とを備えている。従来、このようなインクジェット記録ヘッドを作製する方法としては、例えば、構成部材としてガラスや金属等の基体に切削やエッチング等の加工手段によって微細な溝を形成した後、該溝を形成した基体を他の適当な天板と接合することにより液流路の形成を行う方法が知られている。

【0003】しかしながら、ガラスや金属の切削やエッチングではその加工精度に限界があり、さらにかかる従来法によって制作されるインクジェット記録ヘッドでは切削加工される液流路内面の荒れが大き過ぎたり、エッチング率の差から液流路に歪みが生じたりして、流路抵抗の一定した液流路が得難く、製作後のインクジェット記録ヘッドの記録特性にばらつきが出やすいといった問題があった。また、エッチング加工を行う場合には、製作工程が多く、製造コストの上昇を招くという不利もあった。さらには、上記従来法に共通する欠点として、液流路を形成した溝付き板と、記録液小滴を吐出させるための吐出エネルギーを発生する圧電素子や電気熱変換素

4

子等の駆動素子が設けられた天板とを張り合せる際に、これら板の位置合わせが困難であるという問題があり、量産性に欠ける欠点もあった。

【0004】これら問題を解決するために、特開昭57-208255号公報、特開昭57-208256号公報、特開昭61-154947号公報に記載されている方法が考案された。前記公報に記載の方法は、何れも加工性に優れた（感光性）樹脂層を基板上に形成するものである。ここで、インクジェット記録ヘッドは、通常その使用環境下にあつては、記録液（一般には、水を主体とし、多くの場合、中性ではないインク液、あるいは有機溶剤を主体とするインク液等）と常時接触している。それゆえ、インクジェット記録ヘッドを構成するヘッド構造材料は、記録液からの影響を受けて強度低下を起こすことがなく、また、逆に記録液中に記録液特性を低下させるような有害成分を与えることのないものでなくてはならない。すなわち、長期間にわたる使用を考慮に入れ、高い耐侯性と機械的強度を維持する構成部材が求められていた。

【0005】また、前記特開昭57-208255号公報、特開昭57-208256号公報に記載の方法は、感光性樹脂材料を使用してインク吐出圧力発生素子が形成された基体上にインク流路およびオリフィス部からなるノズルをパターン形成してこの上にガラス板などの蓋を接合するものであるが、前記方法においては下記の問題を有していた。

【0006】①天板を接合するための部材がインク流路に垂れ込んで流路形状を変形する。

【0007】②インク吐出口を形成するために、基板を切断する際に、インク流路に切削屑が入り込み、インク吐出を不安定にする。

【0008】③インク流路が形成された空洞部を有する基板を切断するため、切断によって形成されるインク吐出口の一部に欠けが生じる。これら問題によって、インクジェット記録ヘッドの製造歩留りが低下すると共に、さらに微細なインク流路構造、長尺にて多数のインク吐出口を有するインクジェット記録ヘッドの製造を困難なものにしている。

【0009】上記問題を回避する方法として、特開昭61-154947号公報に記載の方法が提案された。この方法では、溶解可能な樹脂にてインク流路パターンを形成し、該パターンをエポキシ樹脂等で被覆、硬化し、基板を切断した後に、溶解可能な樹脂を溶出除去するものである。該方法によれば、インク流路には溶解可能な樹脂が充填されている状態で、接着、切断が行われるため、インク流路への接着剤の垂れ込みやゴミの混入、吐出口の割れ欠けといった上述の問題を防止できるものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このように

インク流路パターンに溶解可能な樹脂を形成し、最後にこれを溶出除去することによりインク流路を形成する場合は、高精度のインク流路を形成するために、インク流路パターンとなる溶解可能な樹脂を該パターンを被覆する樹脂が溶解変形しないことが必要である。これに鑑み、特開平3-184868号公報には、上述の製造方法に用いられるインクジェット記録ヘッド用の構成部材として好適な材料が提案されている。前記公報は、芳香族エポキシ樹脂のカチオン重合化合物が、インク液との相互作用が少なく、耐薬品性に優れ、剥離しにくい樹脂組成物であることを開示している。

【0011】しかしながら、前記特開平3-184868号公報に記載の材料は、インク流路パターンとなる溶解性の樹脂を変形させないために溶剤を用いないで所望の粘度が得られるように常温で液状である樹脂を用いており、材料選択性において非常に不利なものである。さらにこの樹脂の塗布方法においても、樹脂自体が常温で液体であるため一般に使われているソルベントコート法等の簡易な方法が使えないという欠点があった。

【0012】本発明は、上記の諸点に鑑みなされたものであって、インクジェット記録ヘッドの構成部材たる材料として、優れた機械的強度と、耐侯性、耐インク性、基板に対する密着性とを有し、かつ、材料選択性に優れ、容易に塗布することが可能な材料を提供することを課題とする。

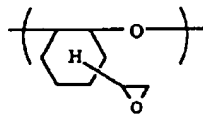
【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するための本発明の構成は、インクジェット記録の構成部材たるインク流路パターンを被覆する樹脂材料として下記

(I) もしくは (II) に示す構造単位を有するエポキシ樹脂のカチオン重合硬化物を用いることで達成される。

【0014】

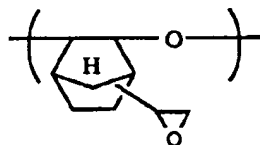
【化3】



(I)

【0015】

【化4】



(II)

【0016】本発明によれば、インク流路パターンを形成するポジレジストが不溶性を示す非極性溶媒にて本発明の硬化物を溶解することが可能なため、インク流路パターンを損なうことなく、ソルベントコート法等の簡易な方法で塗布することが可能となる。さらに、本発明の

硬化物をインクジェットヘッドの構成材料として用いることによって、機械的強度と耐侯性、耐インク性、基板に対する密着性に優れた信頼性の高いインクジェット記録ヘッドを提供できるものである。

【0017】

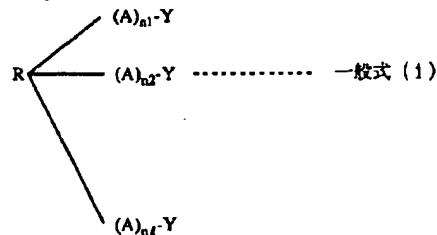
【実施例】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明に用いる、前記(I)もしくは(II)の構造単位を有するエポキシ樹脂としては、特開昭60-161973号公報、特開昭63-221121号公報、特開昭64-9216号公報、特開平2-140219号公報に記載の化合物があげられる。前記化合物は、多官能性エポキシ化合物であり(エポキシ当量が高い)、その硬化物は高い架橋密度を有し、機械的強度に優れた硬化物を与える。また、前記化合物のエポキシ基は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と比較して高いカチオン重合性を示す。さらに前記化合物は芳香環をまったく含まないか、あるいは含有するとしてもその含有量は極めて低く、耐侯性に優れる。さらに前記化合物は、ポジ型感光性材料層に対して相溶性、膨潤性を示さない。さらに前記化合物は、基板に対して強い密着力を示す。これは、前記化合物がその製造の際にオレフィンを過酢酸によりエポキシ化するため副生成物として水酸基が生成し、密着力を向上させていると考えられる。

【0019】前記(I)もしくは(II)の構造単位を有するエポキシ樹脂としては、具体的には下記一般式(1)で示される化合物があげられる。

【0020】

【化5】

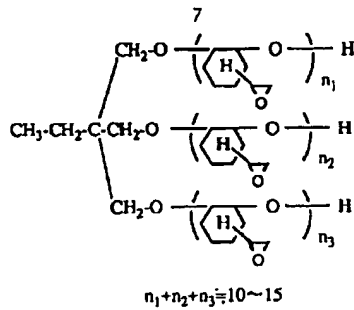


【0021】さらに具体的には、下記に示す化合物があげられるが、むろん本発明はこれに限定されるものではない。

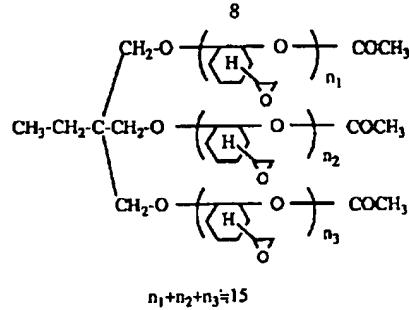
【0022】

【化6】

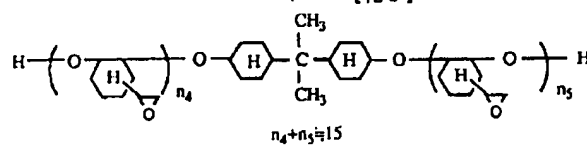
(4)



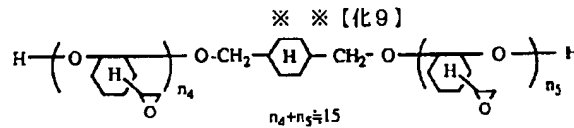
【0023】
【化7】



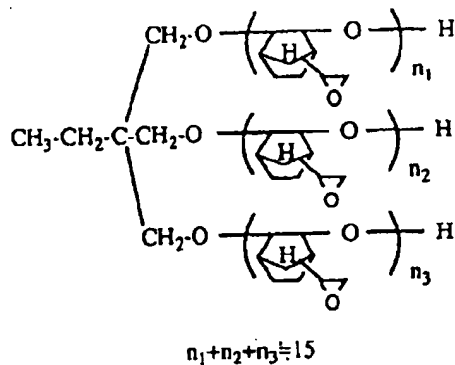
【0024】
【化8】



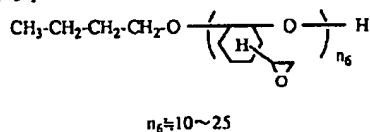
【0025】



【0026】
【化10】



【0027】
【化11】



【0028】 上述のエポキシ化合物においては、好ましくはエポキシ当量が2000以下、さらに好ましくはエポキシ当量が1000以下の化合物が好適に用いられる。これはエポキシ当量が2000を越えると硬化反応の際に架橋密度が低下し硬化物のT_gもしくは熱変形温度が低下したり密着性、耐インク性に問題が生じる場合があるからである。

【0029】 前記エポキシ化合物は、適当なカチオン重合硬化剤によって架橋硬化する。このような硬化剤としては、従来より公知のものが使用可能である。カチオン重合は、連鎖移動反応であり、いったん反応が開始されれば、比較的低温、短時間で高い架橋密度（ガラス転移点）の硬化物を得ることが可能となる。さらに、本発明に用いるエポキシ樹脂は、酸無水物硬化の場合、ビスフェノールA型樹脂と比較して若干吸水率が高い傾向があるが、カチオン重合の硬化物の場合には、その架橋構造がエーテル結合となって吸水率が低くなり、膨潤しにくいという利点がある。

【0030】 このようなカチオン重合開始剤としては、芳香族ヨウドニウム塩、芳香族スルホニウム塩（J. POLYMER SCI: Symposium No.56.38 3-395(1976) 参照）やチバガイギー社より上市されているイルガキュアー261や旭電化工業より上市されているSP-170、SP-150等があげられる。これら

カチオン重合開始剤は、紫外線の照射によりカチオン重合を開始するものである。また、上述の光カチオン重合開始剤には、還元剤を併用することで加熱によってカチオン重合を促進（単独の光カチオン重合に比較して架橋密度が向上する。）させることができる。ただし、光カチオン重合開始剤と還元剤を併用する場合、常温では反応せず一定温度以上（好ましくは60℃以上）で反応するいわゆるレドックス型の開始剤系になるように還元剤を選択する必要がある。このような還元剤としては銅化合物、特に反応性とエポキシ樹脂への溶解性を考慮して銅トリフラート（トリフルオロメタンスルホン酸銅

(II) が最適である。また、アスコルビン酸等の還元剤も有用である。また、旭電化工業より上市されているCP-66、CP-77あるいは芳香族ヨウドニウム塩と、銅化合物とを併用(J. POLYMER SCI: Polymer Chemical Edition vol.121, 97-109(1983)参照)すれば、加熱によってカチオン重合を開始させることもできる。

【0031】また、これらエポキシ硬化物に対しては、必要に応じて添加剤等を適宜添加することが可能である。例えば、エポキシ樹脂の弾性率を下げる目的で可撓性付与剤を添加したり、あるいは基板との更なる密着力を得るためにシランカップリング剤を添加することなどがあげられる。

【0032】なお、本発明の硬化物は、上述の特開昭61-154947号公報に記載の方法以外にも、インク流路パターンに溶解可能な樹脂を形成し、その上に被覆樹脂を設け、最後に溶解可能な樹脂を溶出除去することによりインク流路を形成するものであれば適用が可能である。特に、特願平4-144502号明細書に記載されている製造方法、すなわち、溶解可能な樹脂にてインク流路を形成する工程と、前記溶解可能な樹脂層上に被覆樹脂層を形成する工程と、被覆樹脂層表面に酸素プラズマ耐性の高い材料にてインク吐出口パターンを形成する工程と、該インク吐出口パターンをマスクとして酸素プラズマにて樹脂層をドライエッチングしてインク吐出口を形成する工程と、溶解可能な樹脂層を溶出する工程とを有するインクジェット記録ヘッドの製造方法には、好適に用いることができる。

【0033】以下、図面を参照しつつ本発明をさらに詳細に説明する。

【0034】図1から図6は、本発明の基本的な態様を示すための模式図であり、図1から図6のそれぞれには、本発明の硬化物を用いたインクジェット記録ヘッドの構成とその製造方法の一例が示されている。なお、本例では、2つのオリフィスを有するインクジェット記録ヘッドが示されるが、もちろんこれ以上のオリフィスを有する高密度マルチアレイインクジェット記録ヘッドの場合でも同様であることは言うまでもない。

【0035】まず、本態様においては、例えば図1に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属からなる基板1が用いられる。

【0036】このような基板1は、インク流路構成部材の一部として機能し、また後述のインク流路およびインク吐出口を形成する材料層の支持体として機能し得るものであれば、その形状、材質等、特に限定されことなく使用できる。上記基板1上には、電気熱変換素子あるいは圧電素子等の液体吐出エネルギー発生素子2が所望の個数配置される(図1では2個にて例示)。このような液体吐出エネルギー発生素子2によって記録液小滴を吐出させるための吐出エネルギーがインク液に与えら

れ、記録が行われる。ちなみに、例えば、上記液体吐出エネルギー発生素子2として電気熱変換素子が用いられる時には、この素子が近傍の記録液を加熱することにより、吐出エネルギーを発生する。また、例えば、圧電素子が用いられる時は、この素子の機械的振動によって、吐出エネルギーが発生される。

【0037】なお、これらの素子2には、これら素子を動作させるための制御信号入力用電極(図示せず)が接続されている。また、一般には、これら吐出エネルギー発生素子の耐用性の向上を目的として、保護層等の各種機能層が設けられるが、もちろん本態様においても、このような機能層を設けることは一向に差し支えない。

【0038】図1において、インク供給のための開口部(インク供給口)3を基板上にあらかじめ設けておき、基板後方よりインクを供給する形態を示した。該開口部3の形成においては、基板に穴を形成できる手段であれば、何れの方法も使用できる。例えば、ドリル等機械的手段にて形成しても構わないし、レーザー等の光エネルギーを使用しても構わない。また基板にレジストパターン等を形成して化学的にエッチングしても構わない。

【0039】もちろん、インク供給口を基板に形成せず、樹脂パターンに形成し、基板に対してインク吐出口と同じ面に設けてもよい。

【0040】次いで、図2に示すように、上記液体吐出エネルギー発生素子2を含む基板1上に、溶解可能な樹脂にてインク流路パターンを形成する。最も一般的な手段としては感光性材料にて形成する手段があげられるが、スクリーン印刷法等の手段にて形成は可能である。

【0041】感光性材料を使用する場合においては、インク流路パターンが溶解可能であるためには、ポジ型レジストが使用可能であり、あるいはネガ型レジストの場合は溶解性変化型の使用が可能である。

【0042】ポジ型レジストとしては、アルカリ溶解性樹脂(ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン)とキノンジアジドあるいはナフトキノンジアジド誘導体等との混合物からなるポジ型フォトリソレジスト、あるいは電子線、Deep-UV、X線等の電離放射線感光型として光崩壊型ポジレジストが使用できる。光崩壊型レジストとしては、ポリメチルイソプロピルケトン、ポリビニルケトン等のビニルケトン系高分子化合物、ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリロニトリル等のメタクリル系高分子化合物、あるいはポリブデン-1-スルホン、ポリメチルペンデン-1-スルホン等のオレフィンスルホン系高分子化合物等があげられる。

【0043】溶解性変化型ネガ型レジストは、高分子側鎖の極性を紫外線あるいは電離放射線にて変化せしめ、

極性溶剤あるいは非極性溶剤にて現像するレジストである。例えば、ポリヒドロキシシチレンのヒドロキシル基をトートキシカルボニルエステルに変化させた高分子化合物に対して電離放射線を照射すると、エステル結合が切断される。このため露光部は、ヒドロキシル基に変化し、トルエン等の非極性溶剤には不溶になる。したがって、非極性溶剤にて現像すれば、露光部が溶解せずに残存してネガ型レジストパターンを形成することが可能である。また露光部は、ゲル化しているわけではないため、極性溶剤に対しては速やかに溶解する。

【0044】レジスト層4の形成の方法としては、基板上にインク供給口3を設けた基板1を使用する場合には、該感光性材料を適当な溶剤に溶解し、PETなどのフィルム上に塗布、乾燥してドライフィルムを作製し、ラミネートによって形成することが好ましい。さらにこの場合は、感光性材料として、被覆性が高く、インク供給口3上にもラミネート可能な高分子化合物を含む材料、具体的には、電子線、Deep-UV、X線電離放射線による分解型の感光性樹脂を使用することが好ましい。また、インク供給口3に後工程で除去可能な充填物を配置し、通常のスピコート法、ロールコート法等のソルベントコート法で被膜を形成する場合には、上述のどの材料を用いても構わない。

【0045】このように、液流路をパターンニングした溶解可能な樹脂材料層（レジスト層）4上に、図3に示すように、さらに樹脂層5を形成する。該樹脂は、インクジェット記録ヘッドの構造材料となるため、高い機械的強度、耐熱性、基板に対する密着性およびインク液に対する耐性やインク液を質変せしめない等の特性が要求される。

【0046】さらには、該樹脂層5を形成する工程において、溶解可能な樹脂パターンを変形せしめない等の特性が必要となる。ここで、前記溶解可能な樹脂パターンは一般的に極性溶剤に可溶である。本発明の前記(I)もしくは(II)の構造単位を有するエポキシ化合物は、トルエン、キシレンなどの非極性溶剤に対して高い溶解性を示し、これら溶剤を用いてソルベントコートを行えば、溶解可能な樹脂パターンになら影響を与えることなく、被覆樹脂層5を形成することができる。

【0047】また、該被覆樹脂層5形成をトランスファー成型等に行う場合は、成型温度にて溶解可能な樹脂パターンが変形しない等の耐熱性が要求される。

【0048】次いで、図4に示すように、シリコン系レジスト6によって該被覆樹脂層5上にインク吐出口パターンを形成する。シリコン系レジスト6としては、後述する酸素プラズマによるエッチングに対する耐性が十分なものであれば、何れのレジストも使用できる。例えば、クロロメチル化ポリフェニルシロキサン（トソー社製SNRレジスト）、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルシロセスキオキサン、ポリフェニルシロセスキ

オキサン、シリコン含有ポリメタクリル樹脂等が使用できる。これらレジストは、一般的には電離放射線官能型であり、Deep-UV光や電子線による露光が望ましいが、近年該シリコン系レジストの紫外線官能型の研究もなされており、これらレジストの使用も可能である。

【0049】次いで、図5に示すように、シリコン系レジストパターンをマスクとして酸素プラズマにて被覆樹脂層5にインク吐出口7を形成する。酸素プラズマによるエッチングは、リアクティブイオンエッチング装置やマグネトロン型イオンエッチング装置等異方性エッチングが可能なものが望ましい。また、エッチング条件としても異方性エッチングを可能とする酸素ガス圧力、投入電力を最適化することが必要となる。シリコン系レジスト6は、該エッチング操作では殆どエッチングされないため、高い精度にてインク吐出口7を形成できる。またエッチング終点は、エッチングが溶解性樹脂パターンに到達した段階を持って終点とすれば良く、高精度なエッチング終点の検出の必要はない。ここで、本発明に用いる(I)もしくは(II)の構造単位を有するエポキシ化合物は、その構造中に芳香環をまったく含まないか、含有したとしてもその含有量は極めて小さいため、芳香環含有量が多いビスフェノールA型エポキシ樹脂、オクレゾールノボラック型エポキシ樹脂に比較して酸素プラズマによるエッチングレートが早くスループットの向上は可能となる。

【0050】最後に、図6に示すように、溶剤によってインク流路パターンを形成する溶解可能な樹脂4を溶出する。溶出は、基板を溶剤に浸漬したり、溶剤をスプレーにて吹きつけたりすることによって、容易に行われる。また、超音波等を併用すれば、さらに溶出時間を短縮できる。

【0051】このようにして形成したインク流路8およびインク吐出口7を形成した基板に対して、インク供給のための部材9およびインク吐出圧力発生素子2を駆動するための電気的接合を行って、インクジェット記録ヘッドが形成できる。

【0052】本発明は、インクジェット記録の中でもバブルジェット方式の記録ヘッドにおいて優れた効果をもたらし、特に特開平4-10940号公報、特開平4-10941号公報、特開平4-10942号公報に記載のインクジェット記録ヘッドの作製方法に最適である。前記公報に記載のインクジェット記録ヘッドは、インク吐出圧力発生素子（電気熱変換素子）に記録情報に対応して情報信号を引火し、電気熱変換素子にインクの核沸騰を超える急激な温度上昇を与える熱エネルギーを発生させ、インク内に気泡を形成させ、この気泡を外気と連通させてインク液滴を吐出させるもので、インク液滴の体積や速度を安定化し、高品位な画像を得ることができ、前記公報記載の方法においては、電気熱変換素子とオリフィスとの距離がその吐出体積をほぼ決定するた

め、本発明のごとく電気熱変換素子とオリフィスとの距離を正確にまた、再現良く設定できる方法が最適である。また、本発明は、記録紙の全幅にわたり同時に記録ができるフルラインタイプの記録ヘッドとして、さらには記録ヘッドを一体的にあるいは複数に組み合わせたカラー記録ヘッドにも有効である。

【0053】また、本発明により作成される記録ヘッドは、インクが液体でなくても、ある温度以上で液化する固体インクにも好適に適用される。この場合は、記録時には常に固体インクを液状に保つためにヘッドは常に加熱されており、ヘッド構成部材は高い耐熱性が要求されるため、本発明におけるエポキシ樹脂のカチオン重合硬化物は好適である。

(実施例)以下、本発明の実施例を示す。

【0054】・実施例1～6

本実施例では、本発明のインクジェット記録用構造部材の例を示す。ここでは、特開昭61-154947号公報に記載の方法にてサンプルを作製し、評価を行った。

まず、熱酸化SiO₂膜付きシリコンウェハ10上にヘキスト社製ポジ型レジストAZ-4903をスピコートで塗布し、90℃、10分間ベークし、キャノン製マスクアライナーPLA600にて80カウント露光し、次いでアルカリ現像液MIF-312（ヘキスト社製）の純水2倍希釈液にて現像し、純水でリンスを行い、図8に示すパターン11を得た。

【0055】なお、該パターン11は、31、75μmピッチで15μmのみ露光部（高さ15μm）とした。次いで、前記パターン11をPLA600にて再度露光し、真空乾燥機にて脱気することで未反応のナフトキノンジアドを分解し、それにともない発生する窒素ガスを除去した。次いで、表1～表3に示す本発明の樹脂組成物をキシレンに溶解し、前記パターン11上にスピコート、60℃にて乾燥して被覆樹脂層12を形成した（図9）。この際、表1～表3に示す何れの樹脂組成物においても、AZ-4903で形成された樹脂パターン11を変形することはなかった。次いで、被覆樹脂層12が形成されたシリコンウェハに対して、キャノン製マスクアライナーPLA520（コールドミラーCM250使用）にて30秒間露光し、60℃ 1時間ベークしてカチオン重合反応を起こさせた。

【0056】次いで、前記ウェハ10を適当なところで切断し、メチルイソブチルケトン／エタノール＝1／1wt混合溶媒にて、AZ-4903で形成されたパターン11を溶出した。次いで、150℃で1時間ベークを行った（図10）。このようにして得られたサンプル片を、インク（純水／グリセリン／ダイレクトブラック154（水溶性黒色染料）＝65／30／5）に浸漬し、ブレッシャー・クッカーテスト（PCT 120℃ 2atm 50時間）を行ったところ、表1～表3に示す何れの樹脂組成物も、変形およびシリコンウェハからの剥

離は認められなかった。次いで、同様に作製したサンプル片を固体インク（エチレンカーボネート／1、12-ドデカンジオール／CI. Solvent Black 3（油溶性黒色染料）＝48／48／4）中に浸漬し、100℃（前記固体インクの吐出時のヘッド部加熱温度）、1か月保存したところ、表1～表3に示す何れの樹脂組成物も変形およびシリコンウェハからの剥離は認められなかった。

【0057】次に、表1～表3に示す樹脂組成物をカプトンフィルム（Du PONT社製）上に形成し、PLA520（CM250）にて30秒間露光し、60℃、1時間ベークしたものを、サンプルとし、動的粘弾性評価（周波数10Hz、昇温速度5／分）によりガラス転移点を求めたところ約200℃であった（膜厚20μm）。一方、比較例として特開平3-184868号公報の実施例1に記載の樹脂組成物（ビスフェノールA型エポキシ樹脂93、5部、A-187 4、5部、SP-170 2部）を同様な硬化条件にて硬化し、ガラス転移温度を求めたところ約120℃であった（膜厚20μm）。

【0058】以上、実施例に示したごとく、本発明によるインクジェット記録ヘッド用構成部材は、最も一般的なポジ型レジストであるノボラック／ナフトキノンジアド系レジスト（AZ-4903）に対して相溶性、膨潤性を示さず、かつその硬化物は、インク、固体インクによってなんら影響を受けず、また、基板（シリコンウェハ）との密着性に優れたものであることが理解される。さらに、本発明のインクジェット記録ヘッド用構成部材は、高いガラス転移温度を有し、機械的強度の優れることも理解される。

【0059】・実施例7～12

本実施例では、図1～図7に示す操作手順に準じて、図7の構成のインクジェット記録ヘッドを作製した。

【0060】まず、液体吐出エネルギー発生素子としての電気熱変換素子（材質HfB₂、からなるヒーター）を形成したガラス基板上1に、YAGレーザによってインク供給のための貫通穴3を開けた。該基板上に溶解可能な樹脂層として、ポリメチルイソプロピルケトン（東京応化工業（株）社製ODUR-1010）をPET上に塗布、乾燥してドライフィルムとしたものを、ラミネートにより転写した。なお、ODUR-1010は、低粘度であり、厚膜形成できないため、濃縮して用いた。次いで、120℃にて20分間ブリベークした後、キャノン製マスクアライナーPLA520（コールドミラーCM290使用）にてインク流路のパターン露光を行った。露光は1、5分間、現像はメチルイソブチルケトン／キシレン＝2／1wt、リンスはキシレンを用いた。該レジストパターン4は、インク供給口3と電気熱変換素子2とのインク流路を確保するためのものであり、該流路となるところにレジストパターンを残存せしめた。

なお、現像後のレジストの膜厚は、 $12\mu\text{m}$ であった。

【0061】次いで、表1～表3に記載する樹脂組成物をキシレン／メチルイソブチルケトン混合溶媒に溶解し、スピコートにて被覆層として形成した。次に、PLA520 (CM250) にて30秒間露光し、 100°C 1時間ベークしてカチオン重合反応を起こさせた。なお、被覆樹脂層は、インク流路パターン上で $10\mu\text{m}$ の厚さとなるように調整された。

【0062】該硬化被覆樹脂膜上にシリコン系ネガレジスト (SNRレジスト：東ソー株式会社製) を膜厚0.3 μm にてスピコートし、 80°C にて20分間ベークした。このシリコン系レジスト層に対してインク供給口10に相当するパターンのマスクを重ね、光照射を施した。光照射はPLA-520 (CM250) を使用し、コンタクト露光にて実施した。なお、該層の露光量は、約 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。トルエンにて1分間を要して現像した後、イソプロピルアルコールに30秒間浸漬してリンスを行った。本実施態様のシリコン系レジストはネガ型レジストであり、インク吐出口7のパターン形成は抜きパターンの形成となり、微細なパターン形成には不利であるが、レジスト膜厚が薄いため、 $\phi 2\mu\text{m}$ 程度までのパターン形成が可能である。なお、本実施態様では $\phi 15\mu\text{m}$ の吐出口パターンを形成した。

【0063】次いで、該基板を平行平板型ドライエッチング装置 (アネルバ社：DEM-451) に導入し、酸素プラズマにてエポキシ樹脂層のエッチングを行った。酸素ガス圧力は15Pa、投入電力は150W、エッチング時間は40分間行った。このエッチングにてインク吐出口7は貫通する。実施例1に示す樹脂組成では、エッチングレートは0.30 $\mu\text{m}/\text{分}$ であった。なお、酸素ガス圧力や投入電力を変化することにより、エッチングの異方性の程度を変化させることが可能であり、吐出口7の深さ方向への形状の制御も若干は可能である。また、マグネトロン型エッチング装置においてはさらにエッチング時間を速められることが報告されており、該装置の使用はスループットの向上に効果的となる。

【0064】次いで、溶解可能な樹脂層 (ODUR-1010) を溶解除去するため、PLA-520 (CM290使用) にて2分間露光し、メチルイソブチルケトン中に浸漬し、超音波洗浄器にて超音波を付与しながらO 40

DUR-1010を溶出した。

【0065】最後に、図7に示すように、インク供給口3にインク供給部材9を接着してインクジェット記録ヘッドを作製した。

【0066】このようにして、作製したインクジェット記録ヘッドを記録装置に装着し、純水／グリセリン／ダイレクトブラック154 (水溶性黒色染料) = 65/30/5からなるインクを用いて記録を行ったところ、安定な印字が可能であった。

【0067】次いで、前記インクを充填した状態でヒートサイクル試験 (-30°C ～室温～ 60°C 各温度に2時間保持 10サイクル) を行った後、再び印字試験を行ったところ安定的な印字が可能であり、ノズル部の剥離はまったくなかった。

【0068】次に、固体インクとしてエチレンカーボネート/1,12-ドデカンジオール/Cl. Solvent Black 3 (油溶性黒色染料) = 48/48/4からなるインクを用いて記録を行ったところ、安定的に印字が可能であった (固体インクを液状に維持するために、記録時には、ヘッドは 100°C に加熱した。この際、ヘッド部は十分な耐熱性を示し、変形するようなことはなかった。)。

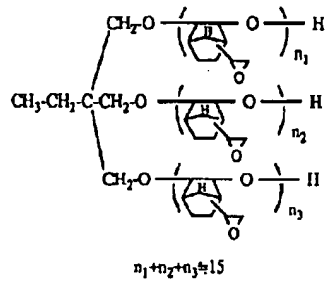
【0069】次に、比較例として、エポキシ樹脂をビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エピコート1002) に代えた以外は実施例7と同様にして、被覆層を形成し、シリコン系レジストをパターンニングし、前記エッチング条件にてエッチングレートを測定したところ0.23 $\mu\text{m}/\text{分}$ であった。

【0070】次に、比較例として、硬化剤をカチオン重合開始剤に変えて、無水物硬化剤 (ヘキサヒドロ無水フタル酸) を硬化剤/エポキシ樹脂 = 0.6の比率で用いた。硬化条件は、 80°C 1時間 + 100°C 2時間 + 150°C 2時間 + 180°C 5時間とした。それ以外は、実施例7と同様にしてヘッドを作製し、前記液体インクを用いて印字を行ったところ安定的な印字が可能であった。次いで、前述のヒートサイクル試験を行ったところ、ノズル部の一部に干渉縞が見られ、基板からの剥離が見受けられた。

【0071】

【表1】

| | エポキシ化合物 | カチオン重合開始剤 | 添加剤 |
|--------|----------------------------------|---|------------------------------------|
| 実施例(1) | EHPE-3150 (ダイセル化学工業社製) 94部 | 4-4'-ビフェニルジメチルジニウム ヘキサフルオロリンヘキサノート 1部 | ジソノブリンク 剤A-187 (日本エポキシ社製) 5部 |
| 実施例(2) | EHPE-3150 70部 | | |



24部

同上

同上

[0072]

* * 【表2】

| | エポキシ化合物 | カチオン重合開始剤 | 添加剤 |
|--------|---|---|------------------------------------|
| 実施例(3) | $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} - \left(\text{H} \right)_{n_1} \text{O} - \text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{CH}_2\text{O} - \left(\text{H} \right)_{n_2} \text{O} - \text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} - \left(\text{H} \right)_{n_3} \text{O} - \text{COCH}_3 \end{array} $ $n_1 + n_2 + n_3 = 15$ | 4-4'-ビフェニルジメチルジニウム ヘキサフルオロリンヘキサノート 1部 | ジソノブリンク 剤A-187 (日本エポキシ社製) 5部 |
| 実施例(4) | $ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \left(\text{H} \right)_{n_4} \text{O} - \text{H} $ $n_4 = 15$ | 同上 | 同上 |

[0073]

【表3】

| エポキシ化合物 | カチオン重合開始剤 | 添加剤 |
|---------------------------------|---|-------------------------------|
| 実施例 (5) $n_5 + n_4 = 15$ | 4-4'-ターテ-ブチルジフェニルジヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート | テランホップダグ 剤A-187 (日本エービー社製) |
| 94部 | 1部 | 1部 |
| 実施例 (6) $n_5 + n_4 = 15$ | 同上 | 同上 |
| 94部 | 同上 | 同上 |

(0074)

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、インク流路パターンを形成するポジレジストが不溶性を示す非極性溶媒にて本発明の硬化物を溶解することが可能なため、インク流路パターンを損なうことなく、ソルベントコート法等の簡易な方法で塗布することが可能となり、安価で精度の良いインクジェット記録ヘッドを作製することが可能となる。さらに、本発明の硬化物をインクジェットヘッドの構成材料として用いることによって、機械的強度と耐候性、耐インク性、基板に対する密着性に優れた信頼性の高いインクジェット記録ヘッドを提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】インク流路、オリフィス部形成前の基板の模式的斜視図である。

【図2】図1の基板に溶解可能なインク流路パターンを形成した基板の模式的斜視図である。

【図3】図2の基板に被覆樹脂層を形成した基板の模式図である。

【図４】図３の基板の被覆樹脂層上にシリコン系レジストにてインク吐出口パターンを形成した基板の模式図である。

【図5】図4の基板の被覆樹脂に酸素プラズマにてインク吐出口を形成した基板の模式図である。

【図6】図5の基板から溶解可能な樹脂パターンを溶出した基板の模式図である。

【図7】図6の基板にインク供給手段を設けたインクジェット記録ヘッドの模式図である。

【図8】シリコン基板上にインク流路パターンを形成した模式図である。

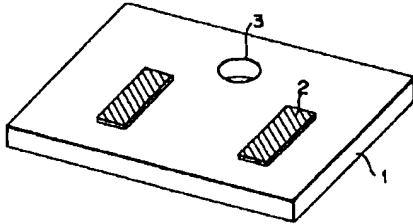
【図9】図8の基板に被覆樹脂層を形成した基板の模式図である。

【図10】図9の基板から溶解可能な樹脂パターンを溶出した基板の模式図である。

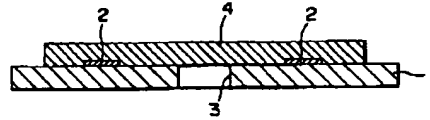
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 液体吐出エネルギー発生素子
- 3 インク供給口
- 4 レジストパターン
- 5 被覆樹脂層
- 6 シリコン系レジスト
- 7 インク吐出口
- 8 インク流路
- 9 インク供給部材
- 10 シリコンウエファー
- 11 パターン
- 12 被覆層

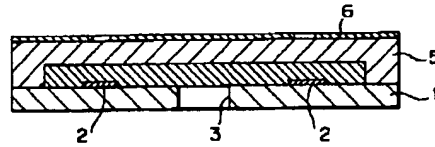
【図1】



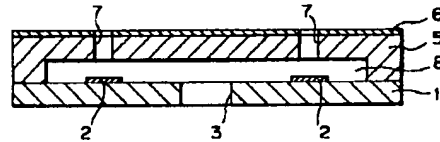
【図2】



【図4】



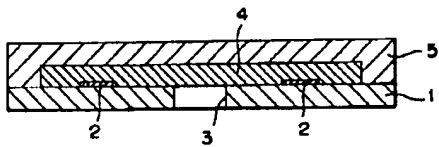
【図6】



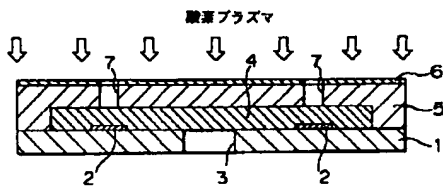
【図8】



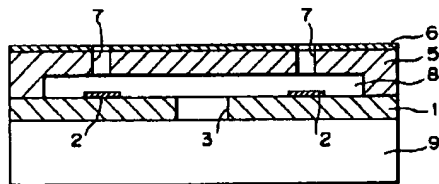
【図3】



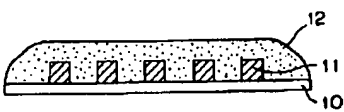
【図5】



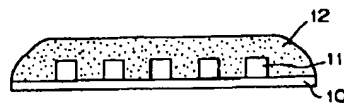
【図7】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平5-330066 (JP, A)
特開 平3-184868 (JP, A)

(12)

特許3143308

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B41J 2/16

C08G 59/32

C08G 59/68

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.